



PCT/FR 03 / 0 2 4 9 9

REC'D 14 NOV 2003

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

BEST AVAILABLE COPY

# BREVET D'INVENTION


26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 8 août 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0210115 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: <p style="text-align: center;"><b>08 AOUT 2002</b></p>	Chantal PEAUCELLE Cabinet ARMENGAUD AINE 3, Avenue Bugeaud 75116 PARIS France
Vos références pour ce dossier: CP.60754-1551	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
		PROCÉDE D'OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE A LEURS EXTREMITÉS ET APPLICATIONS	
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)		
Rue	3, rue Michel-Ange		
Code postal et ville	75794 PARIS CEDEX 16		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Etablissement public		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	PEAUCELLE		
Prénom	Chantal		
Qualité	CPI: 92-1189		
Cabinet ou Société	Cabinet ARMENGAUD AINE		
Rue	3, Avenue Bugeaud		
Code postal et ville	75116 PARIS		
N° de téléphone	01-45-53-05-50		
N° de télécopie	01-45-53-80-21		
Courrier électronique	armengau@club-internet.fr		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages Détails
Description	desc.pdf	7	
Revendications	V	2	9
Dessins		4	4 fig., 3 ex.
Abrégé	V	1	
Listage de séquences			
Rapport de recherche			
Chèque		1 doc.	0002417

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages	Détails
Description		desc.pdf	7	
Revendications		V	2	9
Dessins			4	4 fig., 3 ex.
Abrégé		V	1	
Listage des sequences, PDF				
Rapport de recherche				
Chèque			1 doc.	0002417
<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>				
Mode de paiement	Remise d'un chèque			
Numéro de chèque	0002417			
Remboursement à effectuer sur le compte n°	036			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	35.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
Total à acquitter		EURO		355.00
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b>				
Signé par		Chantal PEAUCELLE		
				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**« Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone à  
leurs extrémités et applications »**

La présente invention concerne d'une manière générale le post traitement des nanotubes de carbone et leurs applications. En particulier, la présente invention vise un procédé d'ouverture des nanotubes de carbone à leurs  
5 extrémités et plus spécialement de nanotubes de carbone multiparois.

La plupart des méthodes de synthèse, produisent des nanotubes de carbone avec des extrémités fermées ce qui peut, par exemple, provoquer l'inclusion d'impuretés provenant du  
10 milieu réactionnel dans le canal central du nanotube. Ceci se produit, notamment, lors des synthèses catalytiques des nanotubes de carbone. De plus, lorsque les nanotubes sont initialement ouverts, ils peuvent aussi se refermer lors de post-traitements à haute température.

15 L'intérêt d'avoir des nanotubes de carbone ouverts est d'abord la possibilité de remplir leur canal central par de nombreuses espèces notamment conductrices (métaux, polymères conducteurs,...) de manière à fabriquer des nanofils conducteurs pour des applications en nanoélectronique. Les nanotubes de  
20 carbone remplis se révèlent aussi d'un intérêt grandissant dans les applications catalytiques, et pour le stockage d'énergie. Par ailleurs, les nanotubes de carbone creux peuvent s'avérer être d'excellents réservoirs de gaz, comme l'hydrogène, le gaz naturel...

25 Il est maintenant bien connu que la présence de défauts topologiques est nécessaire pour fermer les plans de graphène aux extrémités des nanotubes de carbone. Selon la loi d'Euler, six pentagones sont nécessaires pour assurer la fermeture des nanotubes de carbone à chaque extrémité. Ces régions de  
30 tension sont bien entendu les sites les plus utiles pour les réactions d'addition, en particulier sur les doubles liaisons reliant une paire de pentagones.

Parmi les méthodes proposées pour ouvrir les nanotubes, on citera l'oxydation chimique par les oxydants forts en phase liquide (acide nitrique, acide sulfurique ou mélange de ces deux acides, permanganate de potassium...), les réactions en phase gazeuse sous courant d'air à des températures variant de 500°C à 700°C et depuis peu, le broyage par choc en particulier pour couper et raccourcir les nanotubes ou encore la sonication.

L'oxydation sous air ou sous oxygène n'est pas assez sélective. Ces traitements conduisent à une perte importante de matière et les plans de graphène externes sont souvent sérieusement endommagés en raison du caractère incontrôlable de la réaction.

D'autres travaux ont préconisé d'utiliser du CO<sub>2</sub> à 850°C mais à de telles températures, qui sont proches des conditions généralement utilisées pour activer les matériaux carbonés, les rendements en nanotubes ouverts sont très faibles, la perte de masse est très importante et les couches externes de graphène sont fortement endommagées.

L'oxydation est bien plus homogène lorsque les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution oxydante. Par exemple, les nanotubes de carbone obtenus par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des particules de cobalt supportés par des zéolithes contiennent souvent des impuretés carbonées et ont des extrémités fermées. Il est alors possible de procéder à une attaque par le permanganate de potassium à la fois pour éliminer partiellement ces impuretés par oxydation et pour ouvrir une partie des extrémités des nanotubes de carbone.

Cependant, là encore, les résultats en matière d'efficacité et de sélectivité s'avèrent nettement insuffisants.

Les inventeurs ont constaté que ces inconvénients pouvaient être surmontés en soumettant des nanotubes à deux étapes d'oxydation distinctes, réalisées dans des conditions déterminées.

L'invention a ainsi pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir rapidement et avec efficacité l'ouverture de nanotubes de carbone, tout en préservant leur morphologie, leur qualité, et avec des pertes réduites.

5        Ainsi, le procédé d'ouverture de nanotubes de carbone selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide, la seconde en phase gazeuse.

10        L'étape d'oxydation en phase liquide permet alors d'obtenir directement des nanotubes ouverts. De plus, cela offre l'avantage de rendre accessible la majeure partie des impuretés métalliques résiduelles enfermées aux extrémités, par exemple à la suite des synthèses effectuées en présence de catalyseur.

15        Le carbone désordonné apparaissant lors de la réaction d'oxydation en phase liquide est éliminé au cours de la seconde étape en phase gazeuse.

20        En particulier, ladite première étape d'oxydation en phase liquide du procédé selon l'invention est réalisée dans un acide concentré dans des conditions permettant l'ouverture desdits nanotubes.

Plus particulièrement encore, l'acide concentré est l'acide nitrique.

25        Préférentiellement, l'acide nitrique concentré est utilisé en excès.

30        Des résultats satisfaisants sont ainsi obtenus avec 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litre à 2 litres de  $\text{HNO}_3$  concentré, notamment de  $\text{HNO}_3$  à 60%-75% en poids, en particulier 1 litre d'acide nitrique à une concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

Selon une mise en œuvre particulière de l'invention, cette étape d'oxydation est réalisée à reflux, sous agitation.

De manière avantageuse, le chauffage à reflux durera de 30 à 50 minutes, notamment environ 35 minutes.

Aux fins de purification, on procède à une étape complémentaire d'oxydation en phase gazeuse, à basse température.

C'est plus particulièrement cette étape qui permet  
5 d'éliminer par oxydation ménagée les structures carbonées désordonnées provenant de l'ouverture des extrémités des nanotubes de carbone lors de l'étape d'ouverture par oxydation en phase liquide.

Avantageusement, une mise en œuvre particulière de cette  
10 étape consiste en un traitement d'environ 1 à 2 heures, notamment sous  $\text{CO}_2$  à 500 à 600°C, en particulier de 500 à 550°C et notamment de 525°C, de 1 à 1h40 min.

Plus particulièrement encore, le procédé selon l'invention sera mis en œuvre avec une vitesse linéaire dudit  
15 dioxyde de carbone de 40 à 100 cm/min, notamment de 50 à 70 cm/min, en particulier de l'ordre de 60 cm/min.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape  
20 intermédiaire de filtration et de lavage des nanotubes ouverts, notamment par de l'eau distillée. Le procédé selon l'invention pourra comprendre une étape supplémentaire de traitement à l'acide chlorydrique afin d'éliminer les éventuelles particules métalliques, initialement piégées dans  
25 le canal central, et libérés lors de l'ouverture des nanotubes.

La mise en œuvre des dispositions qui précèdent, combinant une réaction en phase liquide suivie d'une réaction en phase gazeuse, permet d'obtenir des rendements d'au moins  
30 90% en nanotubes ouverts, sans détérioration de la surface des nanotubes et de la pureté qui reste à des taux supérieurs à 97%.

L'efficacité de l'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple détaillé ci dessous en référence aux  
35 figures dans lesquelles :

- La Figure 1 représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanotubes de carbone après un traitement  $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$  selon l'invention,

5 - La Figure 2 représente un cliché obtenu par microscopie électronique à transmission (MET) de nanotubes de carbone après traitement  $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$  selon l'invention,

- La Figure 3 représente un cliché MET (mode de franges de réseau  $\text{CO}_2$ ) d'une extrémité ouverte d'un nanotube de carbone après un traitement selon le procédé de l'invention,  
10 et

- La Figure 4 représente des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des nanotubes de carbone avant (courbe extrait plein) et après mise en œuvre du procédé selon l'invention (courbe en pointillés).

15 Le procédé de l'invention a été optimisé sur des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des solutions solides de  $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ .

Au cours d'une première étape, les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'acide nitrique concentré et oxydés à reflux (130°C) pendant 35 minutes sous agitation continue (1 g  
20 de nanotubes dans 1 litre d'acide à 69% en poids). Ensuite, le mélange est filtré, puis le solide est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de filtrat. Cette première étape d'oxydation permet l'ouverture des tubes.

25 On procède ensuite à une oxydation douce à l'aide d'un courant de  $\text{CO}_2$  à faible température. Cette réaction est basée sur la réaction de Boudouard ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  ( $\Delta H = +159 \text{ kJ/mole}$ )).

La poudre de nanotubes de carbone est placée dans un creuset en quartz équipé d'un disque en verre fritté poreux  
30 permettant d'introduire un flux ascendant de  $\text{CO}_2$ , à raison d'une vitesse linéaire de 60 cm/min, à 525°C.

La réaction est effectuée pendant environ 60 à 100 min. On obtient une oxydation sélective des nanostructures de carbone désordonnées qui sont produites durant la première  
35 réaction d'oxydation.



La perte de masse cumulée reste inférieure à 50%.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (Hitachi S 4200) permet d'évaluer la qualité des échantillons de nanotubes (Figure 1).

5 L'observation par MET à 200 kV (Philips CM20) montre l'efficacité de ce procédé quant à l'ouverture des nanotubes aux extrémités (Figures 2 et 3). Pour cette observation, les échantillons sont soumis à une sonication dans de l'éthanol anhydre et une gouttelette est déposée sur une grille en  
10 cuivre recouverte d'un film de carbone.

La texture poreuse des nanotubes de carbone est caractérisée par l'adsorption d'azote à 77°K (Micrometrics, ASAP 2000). Avant les expériences d'adsorption, les échantillons sont dégazés à 350°C ( $10^{-6}$  mbar) durant 12 h.

15 Après l'ouverture, on peut procéder à un autre traitement thermique à haute température, à 1600 - 2800°C, pendant plusieurs heures, sous azote, pour graphitiser les couches aromatiques des parois et permettre la sublimation du Co métallique.

20 Le diamètre des tubes diminue légèrement à la suite du traitement d'oxydation et le taux d'ouverture est supérieur à 90% (Figure 2 ; les flèches montrent des tubes ouverts). La qualité des échantillons n'est pas affecté par le traitement d'ouverture et les teneurs en nanotubes sont supérieures à  
25 97%.

Les observations de TEM en mode de franges de réseau 002 montrent que les parois ne sont pas endommagées (Figure 3).

Les nanotubes de carbone utilisés présentent un fort enchevêtrement. L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est de  
30 type IV, caractéristique d'un solide mésoporeux gonflant (Figure 4). Leur surface BET est de 220 m<sup>2</sup>/g et le volume mésoporeux est très important (environ 1 cm<sup>3</sup>/g), avec un diamètre BJH de l'ordre de 15 nm qui correspond aux ménisques définis par l'enchevêtrement des nanotubes. Après ouverture  
35 des extrémités selon l'invention, le volume mésoporeux

augmente jusqu'à environ  $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La surface BET est alors de l'ordre de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui démontre l'intérêt de ces nanotubes pour le stockage de l'énergie ou de gaz.

Le procédé ci-dessus est appliqué à des nanotubes  
5 présentant des diamètres extérieurs de 7 à 25 nm environ, mais peut être appliqué à des nanotubes de plus gros diamètres en ajustant le temps de traitement à l'acide nitrique et au  $\text{CO}_2$ .

Ce procédé est bien entendu utilisable avec des nanotubes de carbone autres que ceux obtenus par des procédés  
10 catalytiques.

L'ouverture de nanotubes de carbone avec une très forte cristallinité, notamment ceux qui sont synthétisés par vaporisation du graphite, nécessitera des temps de réaction plus longs.

15 Le procédé selon l'invention sera alors efficace dans le cadre de l'ouverture de nanotubes de carbone. Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon l'invention à l'ouverture de nanotubes de carbone multiparois.

Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon  
20 l'invention à des nanotubes de carbone multiparois ayant un diamètre extérieur compris entre 7 et 25 nm.

Plus particulièrement encore, les nanotubes de carbone multiparois sur lesquels on appliquera le procédé selon l'invention seront obtenus par décomposition de l'acétylène à  
25  $600^\circ\text{C}$  sur une solution solide  $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ .

Tous les nanotubes de carbone ainsi traités et ouverts se révéleront d'un intérêt économique et industriel fort en particulier dans leur utilisation pour la fabrication de nanofils conducteurs, pour le stockage de l'énergie, pour le  
30 stockage ou la filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de catalyseur.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide, la seconde en phase gazeuse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première étape d'oxydation en phase liquide est réalisée dans un l'acide concentré dans des conditions permettant l'ouverture desdits nanotubes.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide concentré est de l'acide nitrique, de préférence utilisé en excès:

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litres à 2 litres d'acide nitrique concentré à 60-75% en poids, en particulier, 1 litre d'acide nitrique à une concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par un chauffage à reflux, sous agitation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse est une oxydation desdits nanotubes par du dioxyde de carbone à basse température.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le traitement des nanotubes de carbone avec ledit dioxyde de carbone de 500 à 600°C, pendant 1 à 2h, en particulier de 500 à 550°C, pendant 1h à 1h40 min.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape intermédiaire de filtration et de lavage desdits nanotubes ouverts, notamment par de l'eau distillée.

9. Utilisation des nanotubes obtenus par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

pour le stockage de l'énergie, pour le stockage ou la filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de catalyseur.

1/4

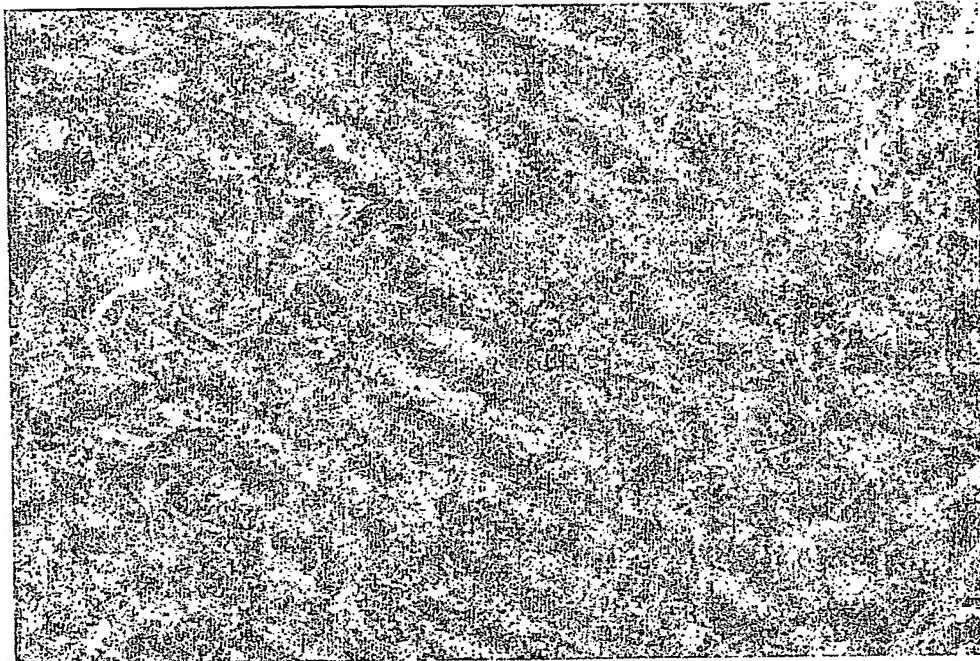


Figure 1

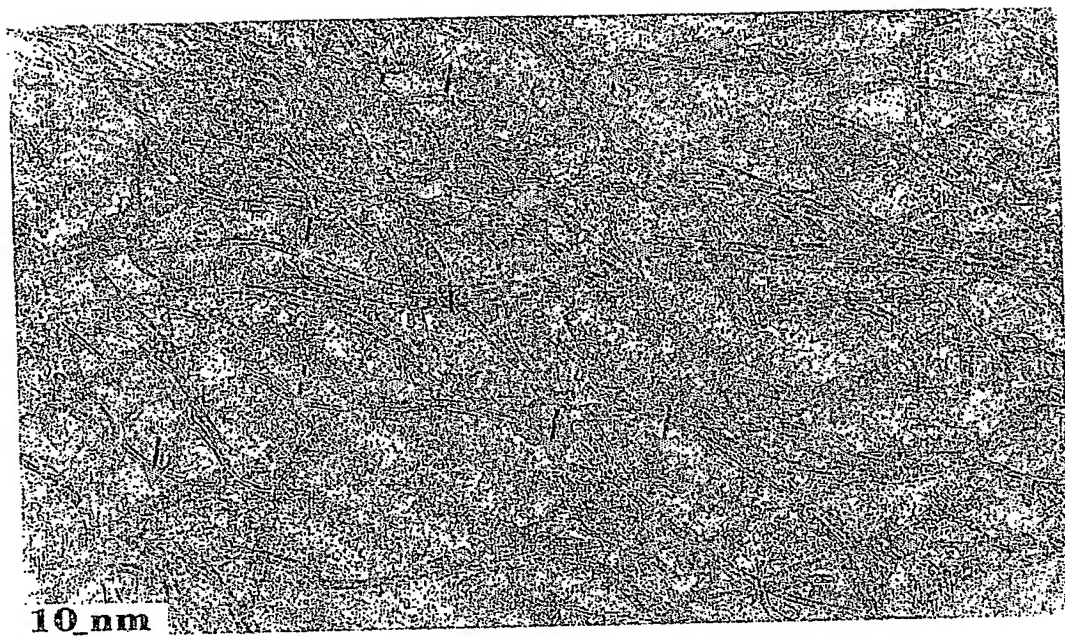


Figure 2

3/4

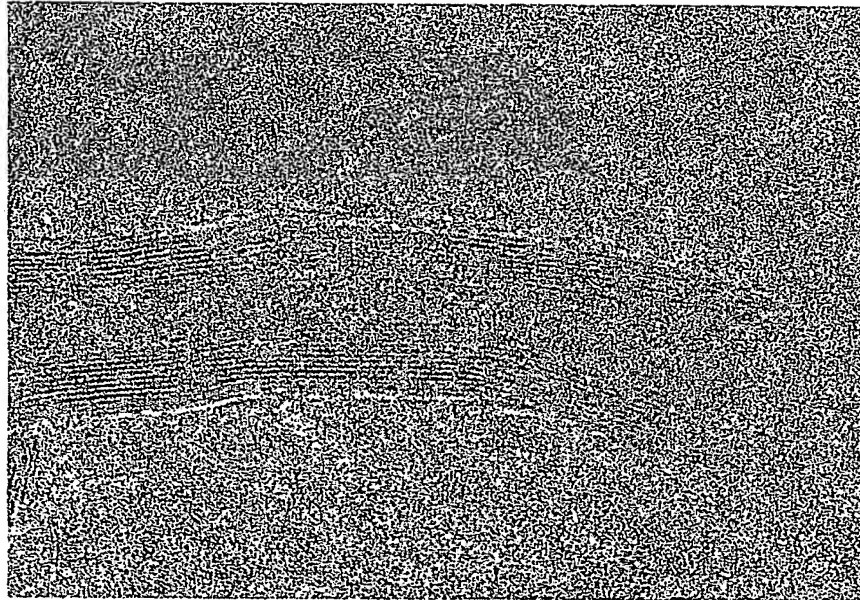


Figure 3

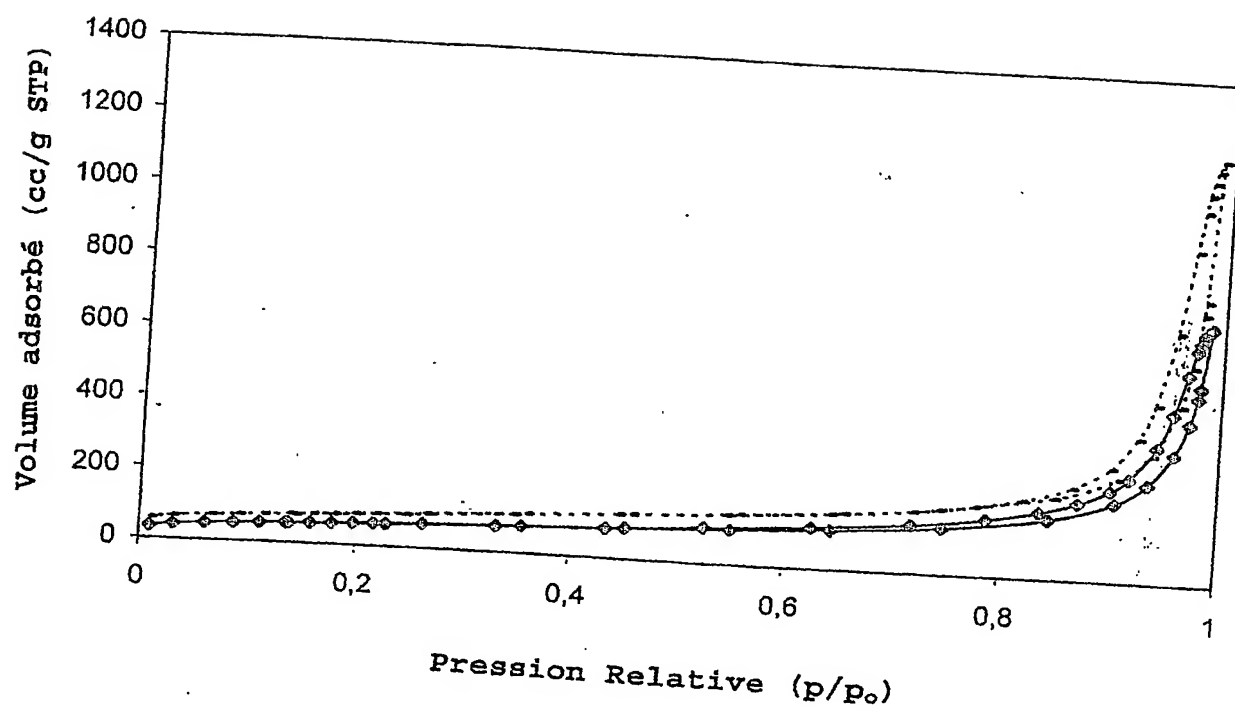


Figure 4



reçue le 05/11/02



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235°C

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 2706

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		CP/AC 60.754-1551
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 10 115
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>		
PROCEDE D'OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE A LEURS EXTREMITES ET APPLICATIONS		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
C.N.R.S.		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	BEGUIN
	Prénoms	François
Adresse	Rue	6, rue de la Bascule
	Code postal et ville	4 5 1 0 0 ORLEANS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	DELPEUX
	Prénoms	Sandrine
Adresse	Rue	17, rue Paul Carpentier
	Code postal et ville	4 5 1 1 0 CHATEAUNEUF/LOIRE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	SZOSTAK
	Prénoms	Katarzyna
Adresse	Rue	Sw Antoniego 21,
	Code postal et ville	6 1 3 5 9 POZNAN POLOGNE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		
Le 30 octobre 2002 Mandataire : Chantal PEAUCELLE n° 92-1189		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**